

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Бервено А. В., Бервено В. П.

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, г. Кемерово, Росси

Перспективность использования углеродных волокон в качестве материала аэрокосмической области не вызывает сомнения. Одной из главных тенденций в развитии машиностроения является снижение веса конструкций за счет использования современных композитных материалов. Новые материалы внедряются во всех видах транспорта, т.к. это помогает обеспечить лучшую энергоэффективность путем снижения веса вагонов, самолетов, кораблей, яхт, велосипедов и автомобилей. В самолетостроении композитные материалы на основе углеродного волокна применяются в изготовлении несущих и второстепенных конструкций самолетов. В вертолетостроении композитные материалы на основе углеродного волокна применяются в изготовлении лопастей несущего винта, корпуса главного редуктора, корпусных деталей и силовых элементах фюзеляжа.

Углерод-углеродные композиты могут с успехом заменить традиционные материалы, но только в случае их удешевления. Удешевление технологии получения углеродных волокон приведет к понижению стоимости углерод-углеродных композитов. Для этого требуется разработать новую экономичную технологию получения углеродных волокон из доступного и дешёвого каменноугольного пека, являющегося попутным продуктом получения кокса.

Цель работы

Разработка фундаментальных и методических основ синтеза углеродного волокна, состоящего из ассоциатов (нанофрагментов матриц углеродных материалов) с заданным количеством и размером молекул аренов. Формирование в ассоциатах упорядоченных полостей с моно- или бимолекулярными размерами, с управляемыми электронно-обменными свойствами, путём функционализации, допирования нанофрагментов матрицы электроно-акцепторными или донорными атомами, или наночастицами с целью получения нового поколения материалов с регулируемыми физико-механическими, химическими, сорбционно-кинетическими свойствами.

Актуальность

Композитные материалы из углеродных волокон сегодня широко применяются в ракетно-космической отрасли, авиационной промышленности, автомобилестроении и др. В 2002 году размер мирового рынка углеродных волокон превышал 1 млрд. долларов, а 78% мирового производства приходилось на США и Японию. На сегодняшний день, объем отечественного рынка составляет 10 млн. долларов, но в России отсутствует промышленное производство углеродных волокон из каменноугольного пека, который является наиболее дешёвым материалом для их получения.

Интерес к углеродным волокнам во всём мире связан с их свойствами, к которым относятся – высокая прочность (до 7 ГПа), модуль упругости (до 600 ГПа), низкий удельный вес (1,7–1,9 кг/м³), возможность сохранять механические свойства в широком интервале температур и др. Углеродные волокна являются одними из основных армирующих наполнителей конструкционных композиционных материалов. Использование углеволокнистых композитов в авиации, ракетной технике, строительстве и других важнейших отраслях промышленности неуклонно возрастает.

Механические, магнитные, электронообменные, электрофизические, химические свойства углеродных материалов – матриц армирующих, электропроводящих, теплопроводных или теплозащитных, или поглощающих электромагнитное излучение углеродных волокон, а также углеродных матриц связующего определяются количеством, размерами, составом, функционализацией ароматических молекул, составляющих элементарные текстурные нанофрагменты (ЭТНФ), обменными

взаимодействиями π -электронов полисопряжённых систем этих молекул, упорядочением, дефектностью ЭТНФ. Эти же характеристики и свойства ЭТНФ определяют взаимодействие поверхности армирующего волокна и связующего, термическую устойчивость композитов в экстремальных условиях. Перераспределение электронных плотностей в ассоциированных молекулах аренов в ЭТНФ углеродных материалов в результате обменных взаимодействий π -электронов определяет химические свойства, дефектообразование в углеродных матрицах армирующего волокна и связующего, термоокислительную устойчивость композитов.

Используемые методы исследований

- Синтез нанофрагментов матриц кристаллов аренов и углеродных материалов из трех и более молекул – чистых и допированных наночастицами доноров и акцепторов электронов.

- Синтез нанофрагментах матриц кристаллов аренов и углеродных материалов из трех и более молекул (чистых или допированных наночастицами доноров и акцепторов) с упорядоченными полостями с шириной, равной толщине одной или двух молекул, с моно-, би- или тримолекулярными перегородками путем окисления исходных матриц.

- Изучение магнитных, оптических свойств по данным стационарных и импульсно-релаксационных спектральных методов (ЭПР, ЯМР, ИК, Рамановской, флуоресцентной), электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии, сорбционных свойств, тепло-, электропроводности, сканирующей калориметрии, микроанализа, сканирующей термосорбометрии, хроматографии, хромасс-спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Пеки являются продуктами деструкции, образующимися при перегонке углеводородсодержащих материалов (сырая нефть, каменный уголь) под воздействием высокой температуры. Углеродное моноволокно из изотропного пека, калиброванное по электросопротивлению и диаметру, с чистой однородной поверхностью используется в производстве борного и карбидокремниевых наполнителей для композитов. В последнее время проявляется интерес к получению на поверхности такого волокна углеродных нанотрубок, нановолокон для использования их, в частности, в качестве эмиттеров электронов в различных целях.

Волокнообразующий изотропный пек получали из среднетемпературного каменноугольного пека путем фильтрования раствора пека в поглотительном масле.

Углеродное наноструктурированное волокно диаметром 15–20 мкм получали формованием из расплава каменноугольного пека через фильеру. Волокно стабилизировали (переводили в неплавкую форму) окислением на воздухе при 200–330 °С.

Свойства, качество углеродного моноволокна – керны для нанесения карбида кремния, бора, пироуглерода, алмаза из газовой фазы – определяется электронно-донорными характеристиками элементарных нанофрагментов углеродной матрицы, влияющими на структуру, текстуру образующегося покрытия, а также на скорость, температурные пределы осуществления процессов превращения веществ, адсорбированных из газовой фазы на поверхности. Для устойчивого воспроизводимого получения УМВ с требуемыми свойствами необходимо выяснить их зависимость от структуры, текстуры волокна.

Неоднородность свойств – прочности, электропроводности УМВ по сечению может быть одной из причин колебаний ее по длине непрерывного волокна. Поэтому актуально изучение способов выявления этой неоднородности, и механизмов ее формирования. Таким образом, необходимо выявление закономерностей образования макротекстурных фрагментов УМВ – оболочки и ядра.

Нами выяснено, что УМВ имеет слоистую структуру, содержащую оболочку с ориентированными перпендикулярно оси упорядоченными макротекстурными фрагментами, и ядро с меньшими по размеру случайно ориентированными текстурными фрагментами.

С помощью сканирующей и просвечивающей микроскопии, рентгеновской спектроскопии и дифрактометрии рентгеновских лучей установлено, что арены, из которых состоит пек и волокно, имеют средний размер около 0,5 нм с ароматическими ядрами. Средние размеры текстурных блоков в разупорядоченном углеродном волокне из изотропного пека составляют 0,5 нм, а в слоистом УМВ 1 нм. Арены, составляющие

структуру каменноугольного пека, при вытягивании в электростатическом поле группируются в ЭНТФ - трехмерную матрицу из ассоциатов, что подтверждается данными микроскопии и измерением сорбционно-кинетических свойств окисленного углеродного волокна в низкотемпературной кислородной плазме.

Для проведения квантово-химического моделирования структуры углеродных волокон необходимо было подобрать модель макромолекулы – арена, из которых состоят ЭНТФ волокна и пека. Был проведен элементный анализ пека и углеродного волокна, в результате которого было выявлено, что самой близкой по составу является молекула коронена (углерод - 95,97%, водород 4,03%), имеющая также близкий размер молекулы – 0,7 нм.

Свойства УВ в значительной мере определяются составом, размерами и типом упаковки элементарных фрагментов текстуры. Поверхностный слой полученного наноструктурированного углеродного волокна имеет толщину порядка 1–2 мкм. Оболочка волокна имеет толщину около 15–26 мкм. Выяснено, что для волокон, полученных из одного пека, толщина оболочки не зависит от диаметра волокна.

В результате проведения окисления УМВ в низкотемпературной кислородной плазме доказано, что реакционная способность ядра значительно выше, чем оболочки, что подтверждается неравномерностью окисления волокна на поверхности и по объему волокна.

Заключение

Экспериментальным путем установлено, что структура углеродного волокна состоит из элементарных нанотекстурных фрагментов – ассоциатов или пачек из 3–5 ароматических молекул. Поверхностный слой УМВ имеет толщину порядка 1–2 мкм. Оболочка волокна имеет толщину около 15–26 мкм.

Определен элементный состав УМВ. С помощью квантово-химического моделирования изучены процессы электронно-обменного взаимодействия и взаимного структурного влияния нанофрагментов, выяснено, что наибольший заряд скапливается на средней молекуле.

С возрастанием температуры активации и размера аренов в нанофрагментах расчетные значения межплоскостных расстояний в модели трехслойных ассоциатов уменьшаются, в результате чего структура волокна упорядочивается и упрочняется.

Одним из результатов работы является уменьшение количества примесей (с 3 до 1,5%) в углеродном волокне, путем введения стадии дополнительного фильтрования, что позволило снизить дефектность структуры поверхностного слоя.